# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-014882

(43)Date of publication of application: 23.01.1991

(51)Int.CI.

C09D165/00 C23C 18/31

//(C09D165/00 C09D123:00

> C09D145:00 C09D147:00

C09D149:00

(21)Application number: 02-007927

(71)Applicant: MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing:

17.01.1990

(72)Inventor: YAMAMOTO YOZO

(30)Priority

Priority number: 64 56291

Priority date: 10.03.1989

Priority country: JP

# (54) PLATING COMPOSITION AND PLATED OBJECT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition which gives a plated object excellent in resistances to chemicals, boiling water, aging and impact by using a specified cyclic olefin resin and a specified flexible polymer each in a specified amount as constituents.

CONSTITUTION: The subject composition consists of 100 pts.wt. cyclic olefin resin (A) selected from a (hydrogenated) ring-opening (co)polymer of a cyclic olefin of the formula (wherein (n) is O or above; R1 to R12 are each H, halogen or hydrocarbon group, R9 to R12 may be combined together to form a monocyclic or polycyclic group, and R9 with R10, and R11 with R12 respectively may form an alkylidene group) and its adduct with ethylene; and 5–100 pts.wt. of at least one flexible polymer (B) selected from a cyclic olefin random copolymer consisting of ethylene component units, other  $\alpha$  – olefin component units, and units of a cyclic olefin

component of the formula and having specified physical properties, a specified noncrystalline or lowly crystalline  $\alpha$ -olefin copolymer, a specified  $\alpha$ -olefin/diene copolymer, a specified (hydrogenated) aromatic vinyl hydrocarbon/conjugated diene random or block copolymer, and a flexible isobutylene (conjugated diene) (co) polymer.

⑩日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

# ◎ 公開特許公報(A) 平3-14882

®Int.Cl.⁵

識別記号 PKT 庁内整理番号

母公開 平成3年(1991)1月23日

C 09 D 165/00 C 23 C 18/31 //(C 09 D 165/00

123: 00 145: 00 147: 00 149: 00) 8215-4 J 6686-4 K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全20頁)

SD発明の名称

メツキ用組成物およびメツキ物

②特 頭 平2-7927

②出 頭 平2(1990)1月17日

優先権主張

❷平1(1989)3月10日每日本(JP)③特顯 平1-56291

(2)発明者

太 陽 治

山口県玖珂郡和木町和木 6丁目 1番 2号 三井石油化学工

業株式会社内

の出願人

三井石油化学工業株式

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

会社

· 個代 理 人 新理士 鈴木 俊一郎

#### 明和音

#### 1. 公明の名称

メッキ用組成物およびメッキ物

#### 2. 特許請求の範囲

(1) 次式 [ T ] で表される環状オレフィンの関環 単合体 関環共重合体 飲重合体および共重合体の水素能加強 ならびに次式 [ 1 ] で表される環状オレフィンとエチレンとの付加重合体よりなる群から選ばれる環状オレフィン系樹脂と、 鉄環状オレフィン系樹脂100重量部に対して、 5~100重量部の軟質重合体とからなり、

#### かつ放軟質量合体が

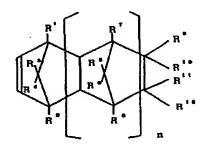
- (i) エチレン成分単位と、エチレン以外のの
  -オレフィン成分単位と、次式 [i]で表される環状オレフィン成分単位とからなり、 135℃のデカリン中で調定した極限粘度 [y]が 0.01~
  10dl/a ガラス転移湿度 Tg が 0 ℃以下である環状オレフィン系ランダム共賃合体
  - (ii) 夕なくとも2種のα-オレフィンから形

成されるガラス転移温度Tg が 0 ℃以下の非晶性ないし低結晶性のα-オレフィン系共重合体

- (111) 少なくとも2種のα-オレフィンと、 少なくとも1種の非共役ジエンとから形成される ガラス転移温度Tgが0℃以下であるα-オレフィ ン・ジエン系共量合体
- (iv) ガラス 転移温度 T g が 0 で以下である 芳香族ピニル系 炭化水素・共役 ジエンランダム若 しくはプロック共量合体。 又はその水素化物

H 1 17

(v) イソプチレンまたはイソプチレンと共 役ジエンとからなる軟質重合体または共重合体よ りなる群から選ばれる少なくとも一種類の樹脂で あることを特徴とするメッキ用組成物:



···[1]

[上記式 [ 1 ] において、n は、0もしくは正の整数であり、R 1~R 12 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し

R®~RIBは、互いに結合して単級または多級の 基を形成していてもよく、かつ故単環または多級 の基が二重結合を有していてもよく、

また、R\*とR!\*とで、またはR!!とR!\*とでアルキリテン当を形成していてもよい]。

(2) 請求項第1項記載のメッキ用組成物からなる る樹脂成形体の表面の少なくとも一部に金属メッ

8号、同61-115912号等の公報参照)。

このような現状オレフィン系樹脂からなる成形体の表面に金属メッキ層を散けることにより、 耐熱性、 耐熱老化性および耐薬品性等に優れると共に、 表面が金属光沢を有し、 さらには電磁波シールド性等の特性に優れた成形体を得ることができる。

ところが、このような環状オレフィン系式合体に、実際に金属メッキを施してみると、環状オレフィン系樹脂から形成された成形体には、簡単にはできないことがある。

#### 発明の目的

本発明は、 環状オレフィン系重合体を樹脂成分とするメッキ可能な機能組成物を提供することを 目的としている。

本発明の他の目的は、上記樹脂組成物を含む樹脂から形成される成形体の表面に金属がメッキ層が形成された。耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐沸水性および耐鬱準性に優れたメッキ物を提供することにある。

キ暦を有することを特徴とするメッキ軌

3. 発明の詳細な説明

#### 発明の技術分野

本発明はメッキ用組成物およびメッキ物に関するものであり、より辞細には、耐熱性、耐薬品性 耐沸水性、耐熱老化性および耐衝撃性に優れたメッキ物を形成することができる樹脂組成物および この樹脂組成物から形成される金属メッキ物に関する。

# 発明の技術的背景

樹脂成形品には、装飾用として金属光沢を出す。 ため、あるいは電磁波等をシールドするために、 その表面に金属メッキが施されることがある。 樹 脂成形体表面に金属をメッキする方法としては、 化学メッキ法、電導性ペイント法、蒸着法および 気相法等が知られている。

ところで、本裏出版人は、耐熱性、耐熱老化性 および耐薬品性等に使れた樹脂として環状オレフィン系樹脂について既に出版している(何えば、 特問昭60-26024号、同60-16870

#### 発明の概要

本発明に係るメッキ用組成物は、次式 [ I ] で表される環状オレフィンの開環重合体 関環共産合体 数重合体および共重合体の水素添加物 ならびに次式 [ I ] で表される環状オレフィンとエチレンとの付加重合体よりなる群から運ばれる環状オレフィン系樹脂 1 0 0 重量部に対して、 5 ~ 1 0 0 重量部の軟質重合体( [ B ] 成分)とからなり、かつこの [ B ] 成分である複軟質重合体が

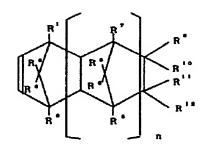
- (i) エチレン成分単位と、エチレン以外の eーオレフィン成分単位と、次式 [ i ] で表される環状オレフィン成分単位とからなり、 1 3 5 ℃のデカリン中で選定した極限粘度 [ \* ] が 0. 01~10 dl/s. ガラス転移温度 T g が 0 ℃以下である環状オレフィン系ランダム共重合体
- (ii) 少なくとも2種のα-オレフィンから形成されるガラス転移温度Tg が0℃以下の非晶性ないし低結晶性のα-オレフィン系共富合体
  - (111) 少なくとも2種のモーオレフィンと、

少なくとも1種の非共役ジェンとから形成される ガラス転 温度下g が0℃以下である α-オレフィ ン・ジェン系共業合体

(iv) ガラス転移温度Tg が0℃以下である 労 族ピニル系炭化水素・共役ジエンランダム若 しくはプロック共重合体 又はその水素化物

および、

(v) イソプチレンまたはイソプチレンと共 役ジエンとからなる軟質重合体または共重合体よ りなる群から選ばれる少なくとも一種類の樹脂で あることを特徴としている。



· · · · [ 1 ]

提供できる。

本発明のメッキ層としての金属層は、化学メッキ法、電導性ペイント法、蒸療法あるいは気相法 等によってメッキ用組成物の表面に形成されるも のである。

ところが、このような金属層は、例えば後述する比較例に示されるように、環状オレフィン系樹脂を単独で用いた場合には、形成された成形体の表面に良好にメッキ層を形成することができない。

そこで、本発明者は、 [A] 成分である環状オレフィン系質的に、 [B] 成分として特定の軟質 重合体を特定量配合することにより、 金属との密 着性が向上することを見いだした。 従って、 本発明のメッキ用組成物は、 [A] 成分である環状オレフィン系樹的に、 (i)~(v)の [B] 成分が配合される。 この [B] 成分を、 [A] 成分100重量部に対して5~100重量部の量で配合することによって、 メッキ用組成物は著しく金属層との 密着性が高められ均一な金属層がその表面に形成され、 微量強度も向上する。

上記式 [ I ] において、n は、0 もしくは正の整数であり、R (~R ! \* はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を去し、

R\*~R\*\*は、 互いに結合して単環または多環の 基を形成していてもよく、 かつ酸単環または多環 の基が二重結合を有していてもよく、

また、R®とR!®とで、またはR!!とR!\*とでアルキリデン基を形成していてもよい。

さらに本発明に係るメッキ物は、上記のような メッキ用組成物から形成された樹脂成形体の表面 の少なくとも一部に金属メッキ層を有することを 校徴としている。

本発明は、耐熱性、耐熱を化性、耐薬品性および耐熱水性に使れた環状オレフィン系量合体に、特定の軟質量合体を配合することにより、この樹脂とメッキ金属との密着性が極めて良好となるという見知に基づいてなされたものである。 そして、本発明で提供される組成物を用いることにより、最近の用途の多様化に充分対応できるメッキ物が

なお、メッキ用組成物から形成される成形体は 表面の微軟的処理 化学腐食処理 感受性化および活性化処理等の物理的および化学的処理が施さ れていてもよい。

本発明の[A]成分は、メッキ用組成物の耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐沸水性を高めるので、前述の併聞の機械的処理および化学腐食処理、感受性化、および活性化処理等に、組成物は過度の腐蚀等を起こす處がなく容易に処理することがきる。また、メッキ層の金属には、工業的素材となり得る側、似、ニッケル等に限らず、金等の技質用となるものも挙げられる。

#### 発明の具体的な説明

次に本発明のメッキ用組成物およびメッキ物について具体的に型明する。

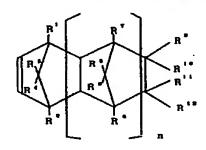
「環状オレフィン広分]

本発明に係るメッキ用組成物は、環状オレフィン系樹脂と軟質重合体とから形成されている。

現状オレフィン系樹脂は、式 [1] で表される 現状オレフィンを開環重合してなる重合体 共重 合体およびその水素添加物

ならびに

下記式 [ 1 ] で表される環状オレフィンとエチレンとを付加重合させることにより形成される共重合体からなる樹脂のうちから選択される。

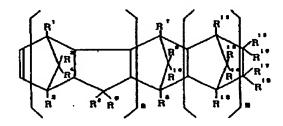


...[[]

ただい、上記式 [I] において、nは0もしく は正の整数であり、R1~R18は、それぞれ独立に、 水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基よりな る群から選ばれる基もしくは原子を表わす。 さら に、R8~R18は、互いに結合して単環または多職 の基を形成していてもよく、この環が発動構造を

さらに、R®とRIIとで、あるいはRI®とRIIとで、アルキリデン基を形成していてもよい。さらに、R®~RIIIにエステル基などが入ってもかまわない。

このような環状オレフィンの内、 好ましい例と しては、 たとえば火式 [ 1 ] で示される環状オレ フィンを挙げることができる。



· · · [ 1 ]

ただい、上記式  $[\pi]$  において、  $\pi$ は0または1であり、 mは0または正の変数であり、

R: ~ R: \* は、 それぞれ数立に、 水蒸原子、 ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表す。

有していてもよい。 さらにこの単環または多銀の 基が二重結合を有していてもよい。 また、 これら の環が組み合わされた基であってもよい。

すなわち、上記 R\*~ R 12 が共同して、例えば以下に記載するような多環あるいは単環の基を形成 していてもよい。

なお、上記式において、1 および 2 を試した炭素原子は、式[1]において、R\*~R\*\*で表される基が結合している脂類構造の炭素原子を表す。 さらに、これらの法はメチル基等の置換器を有していてもよい。

さらに、RIS~RISは、互いに結合して単環または多環の基を形成していてもよく、かつ数単環または多環の基が二重結合を有していてもよい。

また、RIBとRIBとで、またはRITとRIBとで アルキリデン基を形成していてもよい。

また、脂環構造を有するオレフィン重合体は、たとえば式 [ 1 ] 、あるいは好ましくは式 [ 1 ] を単独あるいは共存下に下記式で示すように問題重合をせることにより得られる問題重合体あるいは問題共重合体であってもよい。さらに、本発明においては、上記のような関環重合体あるいは問題共重合体中に存在する二重結合の少なくとも一部を水変化することによって得られる水派物をも使用することができる。

上記式 [ I ] 、 あるいは好ましくは式 [ I ] で 表わされる環状オレフィンは、シクロペンタジエ ン類と対応するオレフィン類、あるいは環状オレ フィン類とモディールス・アルダー反応により箱 合させることにより容易に製造することができる。

# 特開平3-14882 (5)

本発明において使用される上記式【1】で表わ される環状オレフィンとしては、 具体的には、

ピシクロ[2.2.1] ヘプト-2- エン語事体

ナトラシクロ[4,4,0,1\*・\*,1\*・1\*]-3-ドデセン語 準体

ヘキサシクロ[6,6,1,12.4,114.12,02.7,04.14] -4-ヘプタデンセン誘導体

オクタシクロ [8, 8, 0, 12・4, 14・4, 111・14, 111・14 , 09・1, 012・17]-5-ドコセン誘導体

ペンタシクロ [6, 6, 1, 19・4, 02・1, 04・14]-4-ヘキ サアセン競事体

ヘプタシクロ-5-イコセン誘導体 ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体

トリシクロ[4,3,0,14.5]-3-デセン誘導体

トリシクロ[4,3,0,1\*・\*]-3-ウンデセン誘導体 ペンタシクロ [6, 5, 1, 12・1, 04・7, 09・13]-4-ペン タデセン誘導体

ペンタシクロペンタデカジエン誘導体 .ペンタシタロ [4.7.0.1\*・1,0\*・1\*,1\*・1\*]-3-ペン タデセン誘導体

ペンタシクロ[7,8,0,12.4,02.1,114.17,011.14 ,112.11]-4-エイコセン誘導体

#### 知之び

ノナシクロ[9,10,1,1,4.7,01・\*,02・18,018・\*1, 113.68.014.19.115.18]-5-ペンタコセン誘導体を 挙げることができる。

以下にこのような化合物の具体的な例を示す。

	ピシクロ [2, 2, 1]へ ブ ト-2-エン
С н.	6-メチルピシクロ [2 , 2, 1]ヘフト-2-エン
Сн.	5. 6-ジメチルピシクロ (2, 2, 1]ヘブト-2-エン

сн. Сн.	1-メチルピシクロ [2 , 2, 1]ヘプト-2-エン
C.H.	6-エチルピシクロ [2 , 2, 1]ヘプト-2-エン
n C.H.	6-n-ブチルピシクロ [2, 2, 1] ヘブト-2-エン
Lic.H.	6-イソプチルピシクロ [2, 2, 1]ヘプト-2-エン
Фсн.	7-メチルピシクロ [2 , 2, 1]ヘプト-2-エン

テトラシクロ [4, 4.0 . 11・1. 17・10]-3-ドデセ 5.10-ジメチルテトラ シクロ [4,4,0,12・\*,1 1・11]-3-ドデモン・ 2.10-ジメチルテトラ シクロ [4, 4, 0, 14・5, 17 ・1\*]-3~ドデセン 11,12-ジメチルテト ラシクロ [4, 4, 0, 1\*・\*。 17・10]-3-ドアセン

などのようなピシクロ[2,2,1] ヘブト-2- エン競 事件;

2, 7, 9-トリメチルテ トラシクロ [4, 4, 0, 10・ \*, 17・・・\*] -3-ドデセン

9-エチル-2,7-ジメチルテトラシクロ[4,4,0,1\*・\*,1\*・1\*]-3-ドアセン

9-イソプチル-2,7-ジメチルテトランクロ [4,4,0,1\*・・・,1\*・・\*]-3 -ドアセン

9, 11, 12-トリメデル ナトラシクロ [4, 4, 0, 1 \*・・・, 1・・・・]-3-ドアセン сн. сн.

特開平3-14882(6)

8-エチル-11, 12-ジメ チルテトラシクロ[4, 4 , 0, 12・\*, 17・1\*]-3-ドア セン

9-イソプチル-11, 12 -ジメチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1\*・\*, 1\*・\*\*]-3 -ドアセン

5.8.9.10-テトラメチ ルテトラシクロ [4.4.0 ,1 \*.\*,1 \*.\*\*]-3-ドテ

OM, CH.

€.н.

C.N.

C.H.

C. H.

8-メチルテトラシクロ[4,4,0,12・\*,17・1\*]
-3-ドヂセン

8-エチルテトラシケロ [4.4.0,12・5,17・・・] -3-ドテセン

8-プロピルチトラシ クロ [4, 4, 0, 1\*・・、 1\*・ 1\*]-3-ドアセン

8-ヘキシルテトラシ クロ[4.4.0.1\*・\*, 1\*・ ・・]-3-ドテセン

8-ステアリルテトラ シクロ (4,4,0,1\*・\*,1\* ・\*\*)-3-ドテセン ООО сн.

С.н.

M.

OM c

8,9-ジメチルテトラ シクロ [4,4,0,1\*・\*,1\* ・\*\*]-3-ドアセン

8-メチル-9-エチルチ トラシクロ [4, 4, 0, 1\*・ \*, 17・・・\* ]-3-ドアセン

8-クロロテトラシクロ[4, 4, 0, 1\*・\*, 1\*・\*\*]
-3-ドテセン

8-プロモテトラシク 'ロ(4, 4, 0, 12・\*, 17・・\*) -3-ドデセン

8-フルオロチトラシ クロ [4, 4, 0, 1\*・\*, 1\*・ \*\*]-3-ドデセン

8,9-ジクロロテトラシクロ {4,4,0,1\*・\*,1\*
・\*\*}-3-ドデセン

$\approx$

8-シクロヘキシルナ トラシクロ[4,4,0,1\*・ ・,1・・・・]-3-ドデモン CAN.

8-エチリヂン-9-エチ ルテトラシクロ[4,4,0 ,1\*.\*,1\*.\*\*]-3-ドヂセ ン

特開平3-14882(7)

ООСН. СН. СН. 8-イソプチルテトラシクロ[4,4,0,1\*・\*、1 \*・・・\*]-3-ドアセン

CH(CR.).

8-エチリアン-9-イソ プロピルテトラシクロ [4, 4, 0, 1\*・\*, 1\*・1\*]-3 -ドデセン

ООО с.н.

8-プチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1\*・\*, 1\*・\*\*]
-3-ドデセン

8-エチリデン-8-ブチ -CRCH。 ルテトラシタロ [4, 4, 0 , 1\*・\*, 1\*・・\*]-8-ドテセ

ОО-сиси.

8-エチリテンテトラ シクロ[4.4,0.1\*・\*,1\* ・・・\*]-3-ドデセン

CHICH .CH.

8-n-プロピリテンテ トラシクロ [4, 4, 0, 1\*・ \*, 1\*・1\*]-3-ドデセン

CHCH.

8-エチリテン-9-メチルテトラシクロ [4,4,0 ,1\*・\*,1\*・1\*]-3-ドテセン

сн.

\*、17・1\*]-3-ドデセン 8-n-プロピリデン-9 -メテルテトラシクロ [4,4,0,1\*・\*、17・1\*]-3 -ドデセン

Car. Chchacha 8-n-プロピリデン-9 -エチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1\*・・, 1\*・・・]-3 -ドデセン

C-CH.

8-イソプロピリテン -9-エチルテトラシクロ [4, 4, 0, 12・\*, 17・1\*]-3 -ドテセン

CH(CH.).

8-n-プロピリデン-9 -イソプロピルテトラシ クロ[4,4,0,1\*・\*, 1\*・ 1\*]-3-ドデセン CH(CH.).

8-イソプロピリデン -9-イソプロピルテトラ シクロ [4, 4, 0, 12・5, 17 ・15]-3-ドデセン

C.H. CHCH,CH.

8-n-プロピリテン-9 -ブチルナトラシクロ [4,4,0,1\*・・・,1\*・・・\*]-3 -ドテセン 8-イソプロピリデン = C-CN。 -9-プチルテトラシクロ CH。 [4,4,0,12・4,17・1・7-3

Сн.

8-イソプロピリデン テトラシクロ[4, 4, 0, 1 \*.\*, 1\*.\*\*]-3-ドデセン などのテトラシクロ[4,4,0,1\*・\*,1\*・\*\*]−3−ドデセン誘導体: \_

CH.

8-イソプロピリテン -9-メチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1\*・\*, 1\*・・\*]-3 -ドデセン (以下汆白)

へキサシクロ[6,6,1 ,1\*.\*,1\*\*.1\*,0\*.7.0\* .\*\*]~4~ヘブタデセン

12-メチルヘキサンクロ[6,6,1,13・4,114・13,03・7,09・14]-4-ヘプタ

12-エチルヘキサシクロ[6.6,1,11・・、11・・11,0・11,0・1・1-1-4-ヘプタアセン・

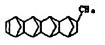
12-イソブチルへキサンクロ[6,6,1,1<sup>2</sup>・\*, 1 10,12,0<sup>2</sup>-7,0<sup>4</sup>・14]-4-ヘブタアセン

# 特開平3-14882 (8)

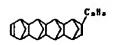
1, 6, 10-トリメチル12-イソプチルヘキサシ
クロ [6, 6, 1, 1\*・\*, 1\*\*・
1\*, 0\*・\*, 0\*・\*4]-4-ヘプ
クテセン

などのヘキサシクロ[6,6,1,1º・º,1º・º\*,0º・▽,0°
···4]-4-ヘブタデセン誘導体:

オクタシクロ[8,8,0 ,1\*・\*,1\*・\*,1\*・・・・,1\* \*・・・・,0\*・・,0\*・・・\*]-5-ドコセン

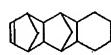


15-メチルオクタシクロ[8,8,0,12・\*,1・・・,1
11.1\*,11\*.1\*,0\*.\*,0
2.17]-5-ドコセン

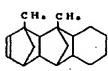


15-エチルオクタシクロ[8,8,0,1\*・\*,1\*・\*,1
11.1\*,113.1\*,03.\*,01
2.15]-5-ドコセン

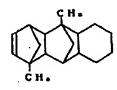
a.ie, ga.e, gia.it]~5-ドコセン誘導体;



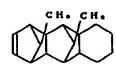
ペンタシクロ [6,6,1 ,1\*・\*,0\*・\*,0\*・\*4]-4-ヘキサアセン



1,3-ジョチルペンタ シタロ[6,6,1,12-4,02 .1,00-14]-4-ヘキサア セン

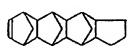


1,6-ジメチルペンタ シクロ[6,6,1,12.4.02 .1,09.14]-4-ヘキサア セン

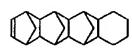


15, 16-ジェチルペン タシクロ [6, 6, 1, 1<sup>2</sup>・<sup>4</sup>, 0<sup>2</sup>・<sup>7</sup>, 0<sup>2</sup>・<sup>14</sup>]-4-ヘキサ

などのペンタシクロ[6,6,1,1º・º,0º・º,0º・º4]-4~ ヘキサアセン顕帯体:



ヘプタシクロ [8,7,0 , 1\*- \*, 14-7, 111-17,0\* - \*, 014-1\*] -5-イコモン



ヘプタシクロ[8,7,0,10:00,000]
,10:00,10:00,10:00,000
-00,000-001]-5-ヘンエイ

などのへプタシクロ-5-イコセン誘導体あるいはへ プタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体;



トリシクロ[4,3,0,1 \*・・\*]-3-デセン



2-メチルトリシクロ [4,3,0,1\*・\*]-3-デセン

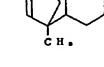
# 特開平3-14882(9)



5-メチル-トリシクロ [4, 3, 0, 1\*・\*]-3-アセン

CH. CH.

1,3-ジメテル-ペンタ シクロ[6,5,1,1\*・・,0\* ・マ、0サ・11]-4-ペンタデ



などのトリシクロ[4,3,0,1\*・\*]-3-アセン誘導体;

トリシクロ [4, 4, 0, 1 4.4]-3-ウンデセン

CH.

1,6-ジメチルペンク シクロ (6.5.1,10・0,00 .7.09-13]-4-ペンタデ ナン

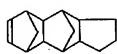


10-メチルートリシク ロ [4, 4, 0, 12・5]-3-ウン ヤセン

CH. CH.

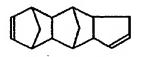
14.15-リメチルペン **ラシクロ[6, 5, 1, 1\*・\*,** 02・1,00・12]-4~ペンタ

などのトリシクロ [4, 4, 0, 12・5]-3-ウンデセン誘導 体;



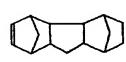
ペンチシクロ [6.5.1 . 1 . . . 0 . . . . 0 . . . 3 - 4 -ペンタアセン

などのペンタシクロ [6, 5, 1, 12・4, 04・7, 04・14]-4-ペンタデセン誘導体:



などのジエン化合物:

ペンチシクロ [6,5, 1, 13.4, 04.7, 09.13] -4,10-ペンタデカジエン

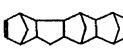


ペンタシクロ [4.7. 0, 12.5, 00.13, 10.12] -3-ペンタデセン

メチル位換ペンタシ クロ [4,7,0,12.5,00. 1: 1: 1: ] -3-ペンタア

ノナシクロ [ 9, 10, 1 , 14 · T , 08 · 0 , 02 · 10 , 00 # . 21, 1:1.20.0:4.10, 1: 1.11] -5-ペンタコセン

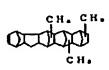
などのペンテシクロ [ 4, 7, 0, 1º・º, 0º・º\*, 1º・º\*] -3-ペンタデセン誘導体;



ヘプタシクロ [7.8. 0, 12 -4 , 02 - 7 , 11 8 - 17 , 0 11.14.112.15] -4-17 コセン



ジメチル世換へブタ H.CH. シクロ [7,8,0,1\*・\*.0 4 - 7 . 11 4 - 17 . 01 1 - 1 4 . 11 8・18] -4-エイコセン



トリメチル世換ノナ シクロ [ 9. 10. 1. 14・1. \* . \* \* , 0: \* . : \* , 1: \* . : \* ] -5-ペンタコセン

などのノナシクロ [ 9, 10, 1, 1・・・, 0・・・, 0・・・, 0・・・ .21、113.20、014.10、115.10] -5-ペンタコセン誘導 体を挙げることができる。

そしてさらには



5-フェニル-ピシクロ [2.2 . 1]ヘプト-2-エン

などのヘプテシクロ [ 7, 8, 0, 1\*・\*, 0\*・\*, 1\*\*・\*\*, 0 11.14、111.15] -4-エイコセン誘導体;

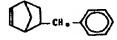
#### 特閱平3-14882 (10)



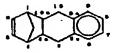
5-メチル-5-フェニル-ピシ クロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン



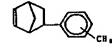
1.4-メタノ-1, 1a, 4, 4a-テ トラとドロフルオレン



5-ペンジル-ピシクロ [2.2 . 1]ヘプト-2-エン



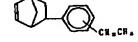
1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10. 10a-ヘキサヒドロアントラ セン



5-トリル-ピシクロ [2.2.1 ]ヘブト-2-エン



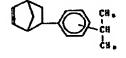
シクロペンタジエン-アセ ナフチレン付加物



5-(エチルフェニル)-ビシ クロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-(α-ナフチル)-ビシクロ [2, 2, 1]ヘブト-2-エン



5-(イソプロピルフェニル )-ビシクロ [2. 2. 1]ヘプト -2-エン



5-(アゼトラセニル)-ピシ クロ[2.2.1]ヘブト-2-エン

を挙げることができる。

式【1】で表される多環式環状オレフィンとし て具体的には、上記の化合数 あるいは1,4,5,8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタ レンの他に2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4. 4a. 5. 8. 8a-オクタヒドロナフタレン、 2-エチル-1 , 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒド ロナフタレン、 2-プロピル-1.4.5.8-ジメタノ-1. 2.3.4.4a.5.8.8a-オクタヒドロナフタレン、 2-ヘ キシルー1.4.5,8-ジメタノー1,2,3,4,4a,5,8,8a-オ クタヒドロナフタレン、 2,3-ジメチル-1,4,5,8-ジ メタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレ ン、 2-メチル-3-エチル-1.4.5.8-ジメタノ-1.2.3 , 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、 2-クロロ -1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a~オクタヒ ドロナフタレン、 2-プロム -1, 4. 5. 8-ジメタノ -1. 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、 2-フ ルオロー1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オ クタヒドロナフタレン、 2,3-ジクロロ-1,4,5,8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタ レン、 2-シクロヘキシル-1,4,5,8-ジメクノ-1,2,

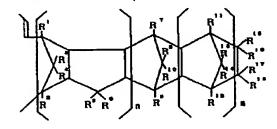
3. 4. 4a, 5. 8. 8a-オクタヒドロナフタレン、 2-n-プチル-1. 4. 5. 8-ジメタノ-1, 2. 3. 4. 4a, 5. 8. 8a-オクタヒドロナフタレン、 2-イソプチル-1, 4. 5. 8-ジメタノ~1. 2. 3. 4. 4a, 5. 8. 8a-オクタヒドロナフタレンなどのオクタヒドロナフタレン類などを例示することができる。

【競状オレフィン系盤合体: [A]成分] 本発明におけるメッキ用組成物に使用される環 状オレフィン系重合体としては、

- (1) 前記式 [ r ] で表される環状オレフィンの 関環重合体もしくは関環共重合体またはその水素 添加物と、
- (2) 黄記式 [ I ] で表される環状オレフィンと エチレンとの付加重合により得られる共重合体を 挙げることができる。
- (1) 環状オレフィン同環項合体およびその水素 添加物

環状オレフィン関環型合体は、前記式 [I]、 好ましくは [I] で表される環状オレフィンをそれ自体公知の方法で関環型合させたものであり、 単独重合または共重合させたものである。 たとえば、1.4.5.8-ジェタノ-1.2.3.4.4a.5.8.8a- オクタヒドロナフタレン類同士を共重合させたものまたは前記のノルボルネン(ピシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン)とを共重合させたものでもよい。

上記のような環状オレフィンの間環重合体あるいは間環共産合体において、例えば式 [ E ] で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、次式 [ E ] で表される構造を有しているものと考えられる。



...[ ...]

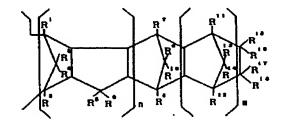
また、上記関環重合体はそれ自体公知の方法で 容易に残留している二重結合を水素添加すること

オレフィンを関環共立合させることができる。 そのような環状オレフィンの例としては、シクロアナン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、2,3,3 a,7a-ナトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどを挙げることができる。

# (2) 環状オレフィンとエチレンとの付加重合 により得られる共産合体(環状オレフィン付加重 合体と称することもある。)

環状オレフィン付加重合体において、エチレン成分/環状オレフィン成分(モル比)は通常10/90~90/10であり、好ましくは50/50~75/25である。エチレン系共重合体の製造は、エチレンと環状オレフィンとを異化水素 媒体中、炭化水業可溶性パナジウム化合物および ハロゲン合有有機アルミニウム化合物とから形成 される触媒の存在下で重合させて行う。このよう な重合方法はすでに公知であり、特別昭60-1 ができ、水素添加物はより熱安定性、耐快性が良好になる。

このような水透物において、例えば式 [ g ] で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、例えば火式 [ w ] で表される構造を有しているものと考えられる。



· · · [ N ]

上記式 [ m ] 及び [ n ] において、 R 1 ~ R 1 1 は、 式 [ n ] における意味と同じ意味である。

なれ、環状オレフィンを開業重合させる場合、 上記式 [ I ] 、 あるいは好ましくは式 [ I ] で表される環状オレフィンから形成される関環 (共) 重合体の物性を損なわない範囲でこれ以外の環状

# 68708号公報等に提案されている。

また、環状オレフィン付加重合体において、重合体の性質を損なわない範囲で環状オレフィン成分とエチレン成分の他に、 α-オレフィン成分および/または式 [I] または [I] で表される環状オレフィン以外の環状オレフィン成分を加えて付加重合をせたランダム共重合体を本発明に係るメッキ用組成物に使用してもよい。

α-オレフィンとしては、 直観状または分岐観状のものであって、 たとえば、 プロピレン、 1-ブテン、 4-メチル-1-ペンテン、 1-ヘキセン、 1-オクテン、 1-デセン、 1-ドデセン、 1-テトラデセン、 1-ヘキサアセン、 1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどの炭素原子数3~20のα-オレフィンを挙げることができる。 これらの中では、 炭素原子数3~15、 特に3~10のα-オレフィンが好ましい

また、ここでの他の環状オレフィン成分とは 式 [ I ] および [ II ] の環状オレフィン以外の化 合物であって、不飽和多環式炭化水素化合物とし て認識される全ての化合 を包括する広い概念で ある。

さらに式【I】、あるいは式【I】で表される 環状オレフィン以外の環状オレフィンとしては、 上記例示した化合物の他、二章結合を分子内に二 個以上有する化合物を使用することができる。 さ らに、このような化合物を用いた場合、付加重合 反応に使用されなかった二章結合を残存させて做いても酔いが、成形体の耐候性などを向上させる ことを目的としてこの二章結合に水素添加することもできる。

上記のような環状オレフィン付加重合体において、 何えば式 [ ! ] で表される環状オレフィンの

0. 05~10dl/g さらには0. 08~8dl/gが好ましい。

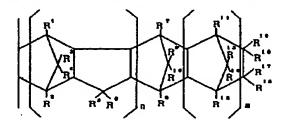
そして、これらの環状オレフィン系重合体は、一般に非晶性または低結晶性であり、 好ましくは非晶性である。一般にはX線による結晶化度が5%以下、その多くは0%、示差定重型無量計(DSC)で融点が観察されないものが多い。

このような環状オレフィン系重合体の別の性質としてガラス転移温度Tg および軟化温度 (TMA)が高いことが挙げられる。 ガラス転移温度 Tg が通常50~230℃、多くが70~210 での範囲内に測定される。 従って、 直接成形材料に使用する場合は、軟化温度が通常60~240 ℃、多くが80~220℃の範囲内に測定されるものである。

また熱分解温度は、350~420℃、多くが 370~400℃の範囲内にある。

機械的性質として曲げ弾性率が通常 I × 1 0 4 ~ 5 × 1 0 4 kg/cm<sup>4</sup> の範囲内にあり、 曲げ強度も通常 3 0 0 ~ 1 5 0 0 kg/cm<sup>4</sup> の範囲内にある。

少なくとも一部は、次式 [V] で表され、構造を 形成して重合体を形成しているものと考えられる。



· · · [ v ]

ただい 上記式 [v] において、mおよびn な らびにR t ~ R t e は、式 [t] におけるこれらと同 で意味である。

このような環状オレフィン付加、重合体は化学的 に安定な構造であり、 耐熱老化性に優れた重合体 となる。

以上述べた(1) 環状オレフィン関環重合体およびそれの水素添加物および(2) 環状オレフィン付加重合体は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度[7]が0.01~10dl/gであり、特に

またこの組成物の密度は、通常は、0.86~
1.10g/cm²、その多くが0.88~1.08
g/cm²の範囲にある。また屈折率(ASTM D
542により測定)は1.47~1.58、多く
が1.48~1.56の範囲内である。

電気的性質として、ASTM D150により 制定した時電率 (1KHZ) は1. 5~3. 0、多く は1. 9~2. 6、詩電正様は9×10-4~8× 10-4、多くは3×10-4~9×10-4の範囲内 にある。

#### [軟質重合体: [B]成分]

この教質量合体を配合することにより金属メッキ層との密着性が向上する。 本発明において使用することができる教質重合体としては、以下に述べる (i)~(v)の群から遊ばれるゴム状成分が挙げられる。

環状オレフィンから誘導される繰り返し単位を 有する軟質減合体(i)

環状オレフィンから誘導される繰り返し単位を 有する軟質重合体は、エチレンと、前記環状オレ フィン系重合体の説明の際に示した環状オレフィン (式[i]、 好ましくは式[u] で表される化合物)と、 α-オレフィン成分とからなる共重合体である。 α-オレフィンとしては、 たとえば、 ブロピレン、 1-プテン、 4-メチル-1-プテン、 1-ヘキセン、 1-オクテン、 1-デャセン、 1-オクタデセン、 1-ナトラデセン、 1-ヘキサアセン、 1-オクタデセン、 1-エイコセンなどが挙げられる。 これらの中では、 世来原子数3~20のα-オレフィンが好ましい。また、 ノルポルネン、 エチリデンノルポルネン、 ジックロペンタジエン等の環状オレフィンおよび ノまたは環状ジエンも使用することができる。

環状オレフィンから誘導される繰り返し単位を有する軟質重合体 (i)を数裂するに関しては、エチレンは40~98モル%、 好ましくは50~90モル%の範囲で用いられる。 また、 σーオレフィンは2~50モル%の範囲の量で用いられ、 環状オレフィンは2~20モル%、 好ましくは2~15モル%の範囲の量で用いられる。

軟質重合体(i) は、前記[A]成分の環状オレ

具体的な例としては、エチレン・α-オレフィン共 重合体およびプロピレン・α-オレフィン共重合体 を挙げることができる。

このエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を実製するに際しては、過常は、炭素数  $3\sim20$  の $\alpha$ -オレフィンが使用される。 具体的には、プロピレス 1-ブテン、 4-メチル-1-ブテン、 1-ヘキセン、 1-オクテン、 1-アセン等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。 この内、特に炭素数  $3\sim10$  の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。

エチレン・α-オレフィン共重合体におけるエチレンから誘導される繰り返し単位とのモル比(エチレン/α-オレフィン)は、α-オレフィンの種類によっても異なるが、一般に40/60~95/5である。また、上記モル比はα-オレフィンがプロピレンである場合には40/60~90/10であることが好ましく、α-オレフィンが没索数4以上のα-オレフィンである場合には、50/50~

フィン系重合体と相違して、ガラス転移濃度 (Tg)が 0 で以下、 好ましくはー 1 0 で以下のもので、1 3 5 でのデカリン中で測定した極限粘度 [ \*\*]が 0. 0 1 ~ 1 0 di/g、 好ましくは 0. 8 ~ 7 d1/gである。 軟質重合体 (i) は X 線回折法により測定した結晶化度が 0~1 0 %、 好ましくは 0~7 %、 特に好ましくは 0~5 %の範囲のものである。

この軟質重合体(i) は、特別昭60-1687 08号公報、特別昭61-120816号公報、 特別昭61-115912号公報、特別昭61-115916号公報、特別昭61-271308 号公報、特別昭61-272216号公報、特別 昭62-252406号公報などにおいて、本出 職人が提案した方法に従い適宜に条件を選択して 製造することができる。

#### α-オレフィン系共気合体(1i)

軟質重合体として使用される α-オレフィン系共 重合体 (ii) は、少なくとも 2 種の α-オレフィンか ちなる、非晶性ないし低結晶性の共重合体である。

プロピレン・σ-オレフィン共直合体を翻裂する に際しては、通常は炭素数4~20のα-オレフィ ンが使用される。 具体的には、1-ブナン、4-メチ ル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセ ン本、あるいはこれらの混合物が挙げられる。 こ の内、特に炭素数4~10のα-オレフィンが好ま しい。

上記のようなプロピレン・α-オレフィン共重合体においては、プロピレンから誘導される繰り返し単位とα-オレフィンから誘導される繰り返し単位とのモル比(プロピレン/α-オレフィン)は、α-オレフィンの種類によっても異なるが、一般に50/50~95/5である。

#### a-オレフィン・ジエン系共項合体 (ill)

軟質重合体として使用される α-オレフィン・ジェン系共重合体 (111) としては、エチレン・σ-オレフィン・ジェン共重合体ゴム、プロピレン・σ-オレフィン・ジェン共重合体ゴムを挙げることができる。

これ等の共産合体ゴムを開製するに際しては、

# 特別平3-14882 (14)

通常は炭素数3~20のα-オレフィンが使用され、たとえばプロピレン、1-ブナン、1-ペンナン、4-メチル-1-ペンナン、1-ホウナン、1-オウナン、1-デセンあるいはこれ等の混合物などが挙げられる。これらの中では、炭素原子数3~10のα-オレフィンが好ましい。但しプロピレン・α-オレフィン・ジエン共重合体の場合にはα-オレフィンとしては、炭素数4~20が使用される。

また、これ等の共置合体ゴムを構成するジェン成分は、1,4-ヘキサジェン、1,6-オクタジェン、2-メチル-1,5-ヘキサジェン、6-メチル-1,5-ヘブタジェンおよび7-メチル-1,6-オクタジェンのような領状非共役ジェン、シクロヘキサジェン、ジシクロペンタジェン、メチルテトラヒドロインアン、5-ピニルノルボルネン、5-エテリアン-2-ノルボルネン、5-メテレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリアン-2-ノルボルネンおよび8-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネンのような環状非共役ジェン、ならびに2,3-ジィソプロピリアン-5-ノルボルネン、2-エチリアン-3-イソプロピリアン-

タジエン・スチレンプロック共重合体ゴム スチレン・イソプレンプロック共重合体ゴム スチレン・イソプレン・スチレンプロック共重合体ゴム 水素添加スチレン・ブタジエン・ステレンプロック共重合体 水素添加スチレン・イソプレン・スチレンプロック共重合体ゴムおよびスチレン・ブタジエンランダム共重合体ゴムおきを挙げることができる。

これ等の共重合体ゴムにおいて、 芳香族ピニル 炭化水素から誘導される繰り返し単位と共役ジェンから誘導される繰り返し単位とのモル比 (芳香族ピニル炭化水素/共役ジェン) は 通常は10 /90~70/30である。また、水素添加した 共重合体ゴムとは、上配の共重合体ゴム中に残存 する二重結合の一部または全部を水素化した共重 合体ゴムである。

# <u>イソプチレンまたはイソプチレン・共役ジェンからなる軟質量合体または共業合体(v)</u>

教質重合体として使用されるイソプチレン系教 質重合体または共重合体(V)としては、具体的 5-ノルボルネンおよび2-プロペニル-2, 2-ノル<sub>ポル</sub>ナソエン が挙げられる。

上記エチレン・αーオレフィン・ジェン共重合体 ゴム中におけるエチレンから誘導される繰り返し 単位とαーオレフィンから誘導される繰り返し単位 とのモル比(エチレン/αーオレフィン)は、αー オレフィンの種類によっても相違するが、通常は 40/60~90/10である。

また、これ等共重合体ゴムにおけるジェン成分から誘導される繰り返し単位の含有量は、通常は1~20モル%、好ましくは2~ 15モル%である。

# 芝香族ピニル系炭化水素・共役ジェン系軟質共 重合体又はその水素化物 (iv)

教質置合体として使用される芳香族ビニル系設 化水素・共役ジェン系教質共宜合体は 芳香族ビ ニル系設化水素と共役ジェン系化合物とのランダ ム共重合体 プロック共重合体またはこれらの水 素化物である。 具体的な例としては スチレン・ プタジェンプロック共重合体ゴム スチレン・プ

には、ポリイソプチレンゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴムあるいはイソプチレン・ イソプレン共産合体ゴム等が用いられる。

なね、軟質医合体である(11)~(v)の共量合体の特性は、環状オレフィン系軟質重合体(1)の特性と同様であり、これら軟質重合体の135℃のデカリン中で測定した極限粘度[7]は、通常は0.01~10dl/g、好ましくは0.08~7dl/gの範囲内にあり、ガラス転移温度(Tg)は、通常は0℃以下、好ましくは-10℃以下、特に、好ましくは-20℃以下である。また、X練回折法により測定した結晶化度は0~10%、好ましくは0~7%、特に好ましくは0~5%の範囲内にある。

このようなゴム状成分(【B】成分)は、【A】 成分である現状オレフィン付加度合体 100重量 部に対して、5~100重量部、好ましくは5~ 80重量部、件に好ましくは10~50重量部の 範囲内の量で使用される。ここでゴム状成分(【 B】成分)は、単数で使用することもできるし 二種類以上を組み合わせて使用することもできる。 二種類以上のゴム状成分を組み合わせて使用する 場合、本発明の樹脂組成物中における上記ゴム状 成分の含有率は、ゴム状成分の合計の含有率である。

本発明の樹脂組成物は、上記のように環状オレフィン系重合体と軟質重合体とを含む組成物であ

るが、この組成物中には強債構造が存在していてもよい。 すなわち、環状オレフィン系宣合体の [A] 成分と軟質重合体の [B] 成分とからなる本発明の組成物中に、有機過酸化物を用いて、契機構造を形成してもよく、このようにして調製された架積を有するポリマーアロイ(架橋ポリマーアロイ)を用いることにより、メッキ性、耐衝撃性無変形温度などの特性のパランスが特に優れた成形体を形成し得る組成物を得ることができる。

この場合に使用される有機過酸化物の例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド風
1,1-ピス(t-ブチルパーオキシ)ンクロヘキサン
2,2-ピス(t-ブチルパーオキシ)オクタン等のパーオキシケタール観、t-ブチルとドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、1,1,3,3-ナトラメチルブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド観、ジーt-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジメチルパーオキシ)ヘキ

サン、2.5-ジメチル-2.5-ジ(t-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3等のジアルギルパーオキシド、ラウロ イルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の ジアシルパーオキシド類、t-ブチルパーオキシア セテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2、 5-ジメチル-2、5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)へキ サン等のパーオキシエステル銀等を挙げることが できる。

上記有機過酸化物成分は、環状オレフィン付加 重合体と軟質重合体成分との合計量100重量部 に対して、適常は0、01~1重量部、好ましく は0、05~0・5重量部の範囲内で使用される。

上記のようにして祭機構造を形成するに際しては、ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する化合物を配合することもできる。 このラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する化合物を廃校することにより環構効率が高くなる。

ここで使用されるラジカル重合性の官能基を分 子内に2個以上有する化合物の例としては、ジビ ニルペンゼン、アクリル酸ビニル、メタアクリル 酸ビニル等を挙げることができる。 これらの化合 物は環状オレフィン付加重合体と軟質重合体との 合計量100重量部に対して、通常は1重量部以 下、好ましくは0、1~ 0. 5重量部の量で使 用される。

#### [その値の添加物]

本発明に係るメッキ用組成物には、この他に本 発明の目的を損なわない範囲で耐熱安定剤、耐焼

#### 特閒平3-14882 (18)

安定紙 帯電防止剤 スリップ剤 アンチブロッキング剤 防長熱 潜制 染料 原料 天悠池 合成池 ワックス、有機あるいは無機の完填剤な どを配合することができる。

たとえば、任意成分として配合される安定剤の 例としては、テトラキス [メチレン-3-(3,5-ジ-t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、 β-(3.5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェ ニル) プロピオン酸アルキルエステルおよび2.2' -オキザミドピス [エチル-3-(3,5-ジ-t-プチル-4 -ヒドロキシフェニル) プロピオネート等のフェノ ール系像化防止剤 ステアリン酸更低 ステアリ ン酸カルシウムおよび1.2-ヒドロキシステアリン 、酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩 並びに、グリ セリンモノステアレート、 グリセリンジステアレ ート、 ペンタエリスリトールモノステアレート、 ペンタエリスリトールジステアシートおよびペン タエリスリトールトリステアレート等の多価アル コール脂肪酸エステル等を挙げることができる。 これらは単独で配合してもよいが、 組み合わせて

適用でき、たとえば各成分を同時に混合すること ができる。

## 【成形体の調製】

[メッキ層の金属の種類およびメッキ方法]

本発明に係るメッキ用組成物を用いて形成される成形品の表面に施されるメッキ層は、工業用 装無用等を目的として使用できる金属の中から適 登選択される金属によって形成されている。 何え は、このような金属の何としては、飢 ニッケル 乳 アルミニウムおよび全等を挙げることができ 配合してもよい。 組み合わせて配合する 合、たとえばテトラキス [メチレン-3-(3.5-ジ-t-ブチル-4- ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンとステアリン酸亜鉛とグリセリンモノステアレートとの組み合わせ等を挙げることができる。

また、有機または無機の充填剤としては、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、産化チタン、酸化化酸 マケネシウム、軽石粉、軽石パルーン、塩性炭酸カルシウム、チロマイト、硫酸カルシウム、チウム では でった マイカ、アスピース、ケイト、グラスカルシウム、モンモリロケムがラスピース、ケイト、グラフィイト、アルミニウム粉、硫化モリブデット、アルミニウム粉、硫化ケイ素 様々 アーンパウダー、ボリブは様々 ピレン様様 エンチル様様 ボリブは様々を挙げることができる

本発明に係る環状オレフィン系重合体と他の成 分との混合方法としては、それ自体公知の方法が

ъ,

成形体の樹脂層表面に形成されるメッキ層の厚さは、成形品の目的によっても相違するが、過常、O. 5~50μmの範囲にある。

成形体表面にメッキ層を形成するためのメッキ方法に特に制限はなく、メッキ品の用途などを考慮して、電導性ペイント法、化学メッキ法、蒸着法、気層法等の方法を採用することができる。例えば、化学メッキ法を採用することにより成形品の表面に金属を積層することができる。また、マメッキ層は、単独の方法で形成される必要はなかせて行うこともできる。

#### 【メァキ製品の用途】

以上のように作製されたメッキ製品には、 自動車部品のフロントグリル、ホイルキャップ、 ドアハンドル、ミラーハウジング等があり、 収電 〇 A 復替等の装飾ハウジングおよび電磁波シールド用玩具等が挙げられるが、 これに限るものではない。 発明の効果

以上説明したように本発明に係るメッキ用組成物を用いることにより、この資配組成物を用いて調製された成形体の表面に、良好にメッキ層を形成することができる。そして、このメッキ物は、耐熱性、耐熱性化性、耐温は、耐洗水性および耐御単性に優れ、しかも金属メッキ層の密着性が高いので、組広い用途に使用することができる。実施例

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

を払 本発明における各種物性値の測定方法および評価方法を次に示した。

- (1) 由げ弾性率: 温度23℃において、AST M-D790の方法で課定する。
- (2) 由け強度: 温度 2 3 ℃ において、 A S T M ~ D 7 9 0 の方法で製定する。
- (8) アイソト青季強皮(ノッチ付): 温度 2 3 で、 0で、 - 3 0でにおいて、 A S T M - D 2 5 6 の方法で預定する。

応力で表す。

#### 実施例し

[A] 成分としてエチレンと1.4.5.8-ジメタノ
-1,2,3.4.48,5.8.88.-オクタヒドロナフタレン(
以下DMONと称する。)とのランダム共宝合体
(極限粘度[V]0.6di/g、Tg 1 2 2 ℃、
MFR 200 °c 1 5 g/min.および軟化温度(TMA)
1 3 4 ℃: エチレン含量 6 6 mol%)のペレット
3. 4 kgと、

[B] 成分として低結晶性 α-オレフィン系共重合体 (エチレン・プロピレンランダム共重合体: エチレン合量 8 0 mol %、 板限粘度 [7] 2. 2 di/g、 Tg - 5 4 ℃、 MFR exm ec· 0. 7 g/min.) のペレット 0. 6 kgとを充分混合した 数、二粒押出機 (池貝鉄工m 製PCM - 4 5) により シリンダ温度 2 2 0 ℃で溶融プレンドしペレテイ ザーにてペレット化した。

得られたペレットを用いて下記の条件で射出成 形し 理測定用試験所を得た。

**政形条件** 

- (4) 将短債 強度: 温度23℃、0℃、~30 ℃において、ASTM-D3029の方法で測定 する。
- (5) 熱変形温度(HDT): 4. 6 kg/cm² 、
   18. 6 kg/cm² 育量の条件において、ASTMーD 6 4 8 の方法で測定する。
- (6) 溶融液れ投数 (MFR TC): 所定の温度 TCにおいてASTM-D785の方法で測定する。
  - (7) メッキ性評価方法

#### (1) 莽禁目試験

カッター刃を用いて、 煮地に到速する深さまで メッキ層に 1. 5 mm似のクロスカットを入れる。 スコッチョ 6 1 0 のテープをクロスカット面に接 激し、 9 0・剥離試験を行う。 その結果を搭盤目 1 0 0 ケ中の非剥離個数で表す。

## (11) 付着力試験

カッター刃を用いて害地に弱速する深さまで巾 1 cm の短骨状の切り込みを入れる。 端部より 1 8 0・ 劉æ試験を行い、 その結果を巾 1 cm当たりの

射出成形機 東芝機械 製IS-50EP シリンダ流度 250℃、金型温度80℃

射出圧力 一次/二次=1000/800kg/m² 得られた試験片を以下の方法に従ってメッキした。

- 1 試験片を中性洗剤の水溶液に50℃で5分間是潰し設設を行う。その後充分水洗する。
- 2 股船試験片を下記の化学腐蝕液に75℃で 15分間浸渍しエッチングを行う。その後洗浄液 で充分洗浄する。

化学腐食液组成

重クロム激カリ 15 g

確證 100cc

水 5 0 cc

3 エッチング試験片を下記のセンシタイザー 液に機抑状態で室道で3分間投資し感受性化処理 を行う。その後充分水洗する。

センシタイザー放組成

塩化第148 10 g

**塩酸** 40cc

水 1000cc

4 感受性処理試験片を下記のアクチベーター 液に富温で1分間浸波し舌性化処理する。 その後 充分水洗する。

アクチベーター液

塩化パラジウム

1 0

1 0 cc

1000cc

5 活性化処理成形品に下配の化学領メッキ液 を用いて、 富温で10分間化学鎖メッキを行う。 その後充分洗浄する。

化学頻メッキ液組成

硅酸鋼

15 g

ロッセル塩

ホルマリン

120 g

水酸化ナトリウム 30 g

3 0 cc 1 0 0 0 cc

以上のように処理したメッキ状験片の物性を 何足した結果を表1に示す。

#### 実施例 2

実施例しで得られたペレットlkgに対して日本

シリンダ温度220℃で溶融プレンドレベレタイ ザーにてペレット化した

得られたペレット 1 kgに対して日本油脂(株) 製パーヘキシンで5BTM もしま、 ピニルペンゼン を3gの割合で添加し充分混合した。 この混合物 を二輪押出機によりシリンダ温度230℃で溶融 下、 反応を行いペレタイザーにてペレット化した。 得られたペレットを用いて下記の条件で試験片を 作製い 実施例1と同様なメッキを施した 以上 の様に処理したメッキ状験片の物性を測定した結 果を表しに示す。

成形条件

シリンダ温度250℃、 金型温度90℃

射出圧力 一次/二次=1000/800kg/c=1

射出速度

中速

#### 実施例4

実施例3において【A】成分として用いたエチ レン・DMON付加共重合体に代え、エチレン含 有量7 1 sol %、極限粘度 [ 7 ] 0、 6 d/g、 Tg 98 C, MFR 200 0 2 0g / 1 0 min. 3

油脂の製パーヘキシン25Btm をlg ジビニルベ ンセンを3gの割合で添加し充分混合した。 この 混合物を二輪押出機によりシリンダ温度230℃ で溶散下、 反応を行いペレケイザーにてペレット 化した 得られたペシットを用いて実施例【と同 様な成形条件で試験片を作製およびメッキを施し た。 以上の様に処理したメッキ試験片の物性を領 定した結果を表しに示す。

#### 実施例3

[A] 成分としてエチレンとDMONとの什加 共重合体 (循限粘度 [7] 0. 47 d1/g、 Tg 137℃、MFR 200 0035g/min.および軟化温 度(TMA) 1 4 8 ℃; エチレン含量 6 2 mol %) の ペレット 3. 4 kgと、

[B]成分として低結晶性 a -オレフィン系共産 合体 (エチレン・プロピレンランダム共重合体; エチレン含量80 mo1%、 極限粘度[7]2.2 dl/g, Tg = 5 4 C, MFR 474 \*C 0. 7g /min.) のペレット 0. 6 kgとを十分混合した後 二輪押出機 (池貝鉄工画製PCM-45) により

よび軟化温度(TMA) 1 1 5 ℃のエチレン・D M O N付加共重合体のペレット 4 kgと、実施例 3 と関 様な【B】成分のペレット1 kgを用いた混合物を 下記の成形条件で試験片に成形し、実施併1と同 様なメッキを施した。 以上に様に処理したメッキ 試験片の物性を耐定した結果を表しに示す。

成形条件

シリンダ温度250℃、 金型温度70℃ 射出圧力 ー次/二次=1000/800kg/m² 射出速度 中凍

実践例 4 で得られた樹脂のペレット 2. 8 展

水酸化マグネシウム (協和化学#数 キスマ5A) 1. 5 kg、 アカプロモジフェニルエーテル (丸 菱油化器製 ブンネンDP-10F) 0. 5 kg 三康化アンチモン150g、 テフロンパウダー ( 三井クロケミカル輪製 テフロン6J)50gを 光分混合した後、二輪押出機で溶酸プレンドしゃ レタイザーにてペレット化した 実施倒4の成形 条件で試験片に成形し、エッチング条件を55℃、

10分間に変えた以外は実施例1と同様なメッキを施した。以上のように処理したメッキ試験片の物性を測定した結果を表1に示す。

なお、メッキ前の樹脂はUL-94 V-0 (厚さ1/16インチ)の能燃性であった。

ALTERNS	41000	670	<b>#</b> 1 1	能域也 - -	\$ 1 1	9 9	0.0
火烧到4	27800	858	能放在了 - -	<b>经块化了</b>	1 1 1	110	100/100 D.9
action 3	00018	1100	12 1	8 C C	208 130 78	146	1.1
XIEM2	33090	9901	02 8- 8-	<b>保持化于</b> <b>保持化于</b> 65	900 210 120	120	. 0.1 
JUNE I	35000	9011	<u>0</u> # r.	10 10 60	350 270 150	130	1.1
LUBAR.	282	288	28.c 00 -82 C	282 00 -80 T	28C 9C -10 C	4.6 \( \frac{4}{4}\)	
HIST HIST HIST	D730	0130	0258	9526	1302 8	17840	<b>a a</b>
A ii	語が発性を表える。	alter out	ティント 高級的成 ノッチ名 Mgm/cs	アイゾト 函数近度 ノッチ版 kgcm/cm	深化 断较始度 kg·m	MAKIB EUK TO	158811 1488 1487.5 1487.5

- X

特開平3-14882 (20)

#### 実施例 6~10

実施例3において、以下に示すように [B] 成分の種類を代えた以外は同様な操作で試験片にメッキを施した。 結果を表 2 に示す。

エチレン・プロピレンランダム共業合体

(エチレン含有率: 80モル%

極限粘度[7]: 2. 4 dl/g.

Tg: -55℃) · · · · · · 埃迪州 6

エチレン・プロピレン・エチリデンノルポルネンランダム共賃合体

(エチレン合有率: 67モル%、

エチリアンノルゼルネン合有率: 3モル%

極限粘度[7]: 2. 2 dl/s.

Tg: -45℃)・・・・・実施例?

エチレン・プロピレン・D M O N ランダム共重 合体

(エチレン合有率: 66モル%

数 2

ग्रा ।।	以	IXIIA SALFA	<b>戊隆例</b> 6	火隆門7	<b>火能</b> 們名	尖挑門9	尖跳門口
而179性 华城/di	0790	अंट	25000	30000	31000	20000	20000
加州	D795	<b>23°C</b>	820	320	140	<b>43</b> 0	880
アイソト 副学会改 ノッチ件 kgcm/cm	D258	23°C	22	19	18	16	19
外変形 温度 で	Deta	(6.6 kg/cd	130	120	120	iżo	180
<b>公司</b> (2祖) (1	تاننا		199/100	100/109	180\100	100/100	100/100
(4数力 kg/cm	kit		1.1	1.1	0.9	1.2	1.1

DMON合有率; 3モル%

極限粘度[y]; 2. 5 dl/g.

Tg: -35℃) · · · · · 实施例 8

スチレン・イソプレン・スチレンプロック共富 合体の水素添加物

(スチレン配合量: 30重量%

極限粘度[7]; 0. 65dl/g.

Tg: -58℃、90℃)・・・実施例9

スチレン・プタジエンランダム共重合体

(スチレン配合量; 30重量% ・

·極限粘度 [7]: 1. 5 dl/s.

Tg: -57℃)・・・・・実施例10

#### 比較例 1

実施例 1 で用いたエチレン系共重合体の [A] 成分のみを用いて射出成形品を作製し、実施例 1 と同様な操作方法でメッキを行った。 しか し 成形品にはメッキができなかった。

代理人 弁理士 鈴木 使一郎